

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004898

International filing date: 14 March 2005 (14.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-080418
Filing date: 19 March 2004 (19.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

14. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 1 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 0 4 1 8

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

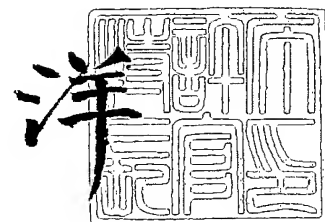
J P 2 0 0 4 - 0 8 0 4 1 8

出 願 人
Applicant(s): 齋 藤 秀 俊
中部キレスト株式会社
キレスト株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 33503
【提出日】 平成16年 3月19日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09K 11/64
【発明者】
 【住所又は居所】 新潟県長岡市上富岡町 1 6 0 3 番地 1 長岡技術科学大学内
 【氏名】 齋藤 秀俊
【発明者】
 【住所又は居所】 新潟県長岡市上富岡町 1 6 0 3 番地 1 長岡技術科学大学内
 【氏名】 埴田 寛美
【発明者】
 【住所又は居所】 三重県四日市市日永東 3 丁目 3 - 3 中部キレスト株式会社 四
 日市工場内
 【氏名】 南部 信義
【発明者】
 【住所又は居所】 三重県四日市市日永東 3 丁目 3 - 3 中部キレスト株式会社 四
 日市工場内
 【氏名】 中村 淳
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪市阿倍野区旭町 1 丁目 2 番 7 - 1 1 0 2 号 キレスト株式会
 社内
 【氏名】 伊藤 博
【特許出願人】
 【住所又は居所】 新潟県長岡市上富岡町 1 6 0 3 番地 1 長岡技術科学大学内
 【氏名又は名称】 齋藤 秀俊
【特許出願人】
 【識別番号】 596148629
 【住所又は居所】 大阪市阿倍野区旭町 1 丁目 2 番 7 - 1 1 0 2 号
 【氏名又は名称】 中部キレスト株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 592211194
 【住所又は居所】 大阪市阿倍野区旭町 1 丁目 2 番 7 - 1 1 0 2 号
 【氏名又は名称】 キレスト株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100067828
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小谷 悦司
【選任した代理人】
 【識別番号】 100075409
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 植木 久一
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012472
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710071
【包括委任状番号】 9710068

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

一般組成式「 $7(Sr_{1-x}Eu_x)O \cdot yAl_2O_3$ (式中、 x, y は、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $1 \leq y \leq 36$ を表わす)」で示されるアルミン酸塩からなることを特徴とするアルミン酸塩系蛍光体。

【請求項 2】

前記一般組成式において、 x, y が、 $0.001 < x \leq 0.3$ 、 $3 \leq y \leq 27$ の範囲内である請求項 1 に記載のアルミン酸塩系蛍光体。

【請求項 3】

紫外線励起により紫色から青緑色領域の発光を生じるものである請求項 1 または 2 に記載のアルミン酸塩系蛍光体。

【請求項 4】

一般組成式「 $7(Sr_{1-x}Eu_x)O \cdot yAl_2O_3$ (式中、 x, y は、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $1 \leq y \leq 36$ を表わす)」で示されるアルミン酸塩系蛍光体を製造する方法であって、

(1) Sr, Eu および Al を金属成分とする有機金属キレート錯体からなる粉末を製造する工程、

(2) 前記工程 (1) で得た粉末を焼成して複合金属酸化物を得る工程、

(3) 前記工程 (2) で得た複合金属酸化物を還元する工程
からなることを特徴とするアルミン酸塩系蛍光体の製法。

【請求項 5】

前記工程 (1) では、前記金属もしくはそれらの化合物と有機キレート形成剤、及び／又はそれらの金属キレート錯体を、所定の金属組成となる様に混合して澄明な有機金属キレート錯体水溶液とし、該水溶液を噴霧乾燥して粉末を得る請求項 4 に記載の製法。

【請求項 6】

前記有機キレート形成剤として、アミノカルボン酸系キレート剤および／またはその塩を使用する請求項 4 または 5 に記載の製法。

【請求項 7】

前記金属キレート錯体として、アミノカルボン酸系キレート剤と金属イオンからなる錯体、および／またはその塩を使用する請求項 4 ～ 6 のいずれかに記載の製法。

【書類名】明細書

【発明の名称】アルミン酸塩系蛍光体およびその製法

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外線励起により紫色から青緑色領域の蛍光を発する新規なアルミン酸塩系蛍光体に関し、より詳細には、ユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウムからなり、幅広い組成範囲で紫色から青緑色領域の発光を生じる紫外線励起型の蛍光体と、キレート剤を用いた均一混合法によって該蛍光体を効率よく製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

アルミン酸塩を母構造とする蛍光体は、主に青色から緑色の色調領域で発光する紫外線励起型蛍光体として幅広く実用化されている。特に最近では、プラズマディスプレイパネル(PDP)の如く希ガス放電によって放射される真空紫外線により蛍光体を励起して発光させる機構を有する真空紫外線励起型発光素子の開発が活発に行われており、青色から緑色に発光するPDP用のアルミン酸塩系蛍光体の実用化されている。

【0003】

ところでアルミン酸塩は一般組成式 $[xMO \cdot yAl_2O_3]$ で表わされ、式中、Mは2価の金属(主としてアルカリ土類金属)である。この金属Mとして、複数の2価金属を導入したり、賦活剤として希土類金属やMnなどをMサイトにドーブしたりすることによって、様々な組成の蛍光体が製造されている。例えば、金属MとしてBaとMgを用い、Baサイトに賦活剤としてEuをドーブしたものは、紫外線励起により青色蛍光を発することが確認されている。

【0004】

中でも代表的なものは、例えば特許文献1に開示されている $BaMg_2Al_{16}O_{27} : Eu$ や、特許文献2に開示されている $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ 等である。これら以外にも、上記 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ に対してBaやAlの比率を多くしたり、Baの一部をSrに置換したりすることでベーキング処理による熱劣化を抑えたもの(特許文献3など)や、マグネトプランバイト型構造のアルミン酸塩にEuを賦活剤として添加したもの(特許文献4など)等が知られている。

【0005】

また、アルミン酸塩に賦活剤としてMnをドーブした例えば $BaAl_{12}O_{19} : Mn$ や $BaMgAl_{14}O_{23} : Mn$ は、紫外線励起により緑色の蛍光を発する緑色蛍光体として知られている。また発光特性を更に高めるため、CeやTbで賦活したランタンマグネシウムアルミン酸塩緑色蛍光体(特許文献5など)や、マンガン置換型バリウムカルシウムアルミネート蛍光体におけるBaの一部をZnに置換し、更に、残りのBaをSrに置換したCe賦活(Mn共賦活)緑色蛍光体(特許文献6など)も知られている。その他の蛍光体として、発光ピーク波長が493nmの青緑色を呈するユーロピウム賦活ストロンチウムアルミネートも知られている。

【0006】

またアルミン酸塩系蛍光体の中には、長時間の残光特性を持ったいわゆる蓄光性の蛍光体があり、 MA_1O_4 (式中、MはCa, Sr, Baから選ばれる少なくとも1種の金属元素を意味する)で表される化合物を母構造とし、これに賦活剤としてEu、共賦活剤として他の希土類元素を添加したものが知られている(特許文献7)。その他にも、母体アルミネートのアルミニウムの一部をホウ素(B)で置換して含有させ、結晶を安定化させることにより残光特性を改善したもの(特許文献8)、母体を $Sr_2Al_6O_{11}$ とし、ユーロピウムを賦活剤とし、或はユーロピウムを賦活剤として添加すると共にジスプロシウムを共賦活剤として添加したもの(特許文献9)、などが挙げられる。

【0007】

上記の様に、従来のアルミン酸塩系蛍光体は3種以上の金属を含む酸化物で構成されており、これら蛍光体の製造に当たっては、各々の金属成分を如何に均一に混合するかが重

要となる。

【0008】

ところで上述した蛍光体の殆どは、固相原料を所望の金属組成比となる様に混合し焼成することによって複合金属酸化物を得る方法、すなわち固相法という古典的な方法で製造されており、固相法では複数の金属酸化物を固相状態で混合するので、如何に均一に混合したとしても、ミクロ的に見ると明らかに不均一相であり、金属組成比や金属元素のドーピング量を如何に巧妙に制御したとしても、また個々の粒子1粒ずつに含まれる金属成分の組成比を所望通りに制御したとしても、粒子内での金属分布が完全に均一な蛍光体を製造することは原理的に不可能である。

【0009】

また、上記の様な複数の金属酸化物からなる均一な複合金属酸化物系やアルミン酸塩系の蛍光体を製造するには、その直前の前駆体として均一な複合金属組成のものを経ることが必要であり、均一な前駆体物質を得るには、原料の時点から均一な状態を経て合成することが必要となる。この様な方法としては、ゾルーゲル法や共沈法に代表される化学的手法を重視した液相法が知られている。しかしこれら従来の液相法でも、複数金属成分の組成比を均一にしようとする、製造コストが高騰する他、製造作業が非常に煩雑となる。また、溶液状態での金属組成比が均一であったとしても、金属化合物の加水分解速度や溶解度積などは金属の種類によって異なるため、その後の加水分解、中和もしくは沈殿生成などの過程で生成する沈殿（粉体）の金属組成比が不均一になるという本質的な現象を避けて通ることはできない。こうした金属組成の不均一も、複合酸化物系やアルミン酸塩系蛍光体の蛍光特性に少なからず悪影響を及ぼしていると考えられる。

【特許文献1】特公昭52-22836号公報

【特許文献2】特開平08-115673号公報

【特許文献3】特開2000-226574号公報

【特許文献4】特開2001-240856号公報

【特許文献5】特開平06-240252号公報

【特許文献6】特開2000-290647号公報

【特許文献7】特開平07-11250号公報

【特許文献8】特開平08-73845号公報

【特許文献9】特開2000-63823号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明はこうした状況の下でなされたものであって、その目的は、紫外線励起により蛍光を発することが確認されているアルミン酸塩系蛍光体に焦点を絞り、これに他の金属成分を複合し、又はドーピングすることによって、均一組成で高レベルの蛍光を発する新規な紫外線励起型のアルミン酸塩系蛍光体を開発し、更には、その様な蛍光体を効率よく製造することのできる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決することのできた本発明に係るアルミン酸塩系蛍光体とは、一般組成式「 $7(Sr_{1-x}Eu_x)O \cdot yAl_2O_3$ （式中、 x, y は、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $1 \leq y \leq 36$ を表わす）」で示されるアルミン酸塩からなるところに要旨を有するもので、この蛍光体は、紫外線励起により紫色から青緑色領域の蛍光を発する特異的な発光特性を有している。上記一般組成式の中でも特に好ましいのは、 x, y が、 $0.001 < x \leq 0.3$ 、 $3 \leq y \leq 27$ の範囲内のアルミン酸塩系蛍光体である。

【0012】

また本発明の製法は、上記一般組成式で示されるアルミン酸塩系蛍光体を製造する有用な方法として位置付けられるもので、下記工程（1）～（3）を順次実施するところに特徴を有している。

【0013】

(1) Sr, EuおよびAlを金属成分とする有機金属キレート錯体からなる粉末を製造する工程、

(2) 前記工程(1)で得た粉末を焼成して複合金属酸化物を得る工程、

(3) 前記工程(2)で得た複合金属酸化物を還元する工程。

【0014】

上記本発明の製法を実施するに際し、上記工程(1)では、前記金属もしくはそれらの化合物と有機キレート形成剤、及び／又はそれらの金属キレート錯体を、所定の金属組成となる様に混合して澄明な有機金属キレート錯体水溶液を得、この澄明な水溶液を噴霧乾燥すれば、アルミン酸塩系蛍光体を得るための前駆体として極めて均一な金属組成比を有すると共に、ほぼ球形で粒径の揃った微粉末状の蛍光体を得ることができるので好ましい。

【0015】

この製法を実施する際に用いる前記有機キレート形成剤としては、アミノカルボン酸系キレート剤と金属イオンからなる錯体、またはその塩が特に好ましい。

【発明の効果】

【0016】

本発明の前記一般組成式で示されるユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウム蛍光体は、紫外線励起により紫色から青緑色領域で特異的な蛍光を発するもので、紫外線励起型蛍光体として極めて有用である。特にその発光ピーク波長は410nm付近にあり、従来の青色蛍光体とは異質のピーク波長を有している。しかも本発明の製法によれば、上記特性を備えた紫外線励起型蛍光体を効率よく製造できると共に、金属組成比が均一で且つ粒径の揃ったほぼ球形の微粉末として得ることができ、様々の用途に幅広く有効に活用できる蛍光体として提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の紫外線励起型ユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウム蛍光体は、一般組成式が「 $7(Sr_{1-x}Eu_x)O \cdot yAl_2O_3$ 」で表されるアルミン酸塩蛍光体であって、Srに対するEuドープ量xの範囲は $0 < x \leq 0.5$ 、アルミナ(Al_2O_3)の比率yの範囲は $1 \leq y \leq 36$ の範囲である。

【0018】

上記Euドープ量xの範囲を $0 < x \leq 0.5$ と定めたのは、xがゼロ(0)、即ちEuドープなしでは発光中心がなくなって発光を示さなくなり、一方、Euドープ量が多くなり過ぎてxの値が0.5を超えると、濃度消光を起して輝度の低下が顕著となる。よって本発明ではxの値を上記の様に定めた。xのより好ましい範囲は $0.001 \leq x \leq 0.3$ の範囲であり、この範囲で最も高い発光特性が発揮される。

【0019】

また、 Al_2O_3 の比率yが1未満では蛍光体としての機能が低下して満足な蛍光が発せられなくなり、またyが36を超えて過度に高くなっても、やはり満足のいく蛍光特性が発揮されなくなる。よって本発明ではyの値を上記範囲に定めた。yのより好ましい範囲は $3 \leq y \leq 27$ の範囲であり、この範囲で最も高い発光特性が発揮される。

【0020】

本発明の蛍光体は、上記組成式を満足することで紫外線励起により紫色から青緑色の波長領域の発光を有し、特に410nm付近に発光ピーク波長を有する高輝度の蛍光を発し、その蛍光寿命は極めて短い。これは、前掲の先行技術に開示されているアルミン酸ストロンチウム型蓄光体の蛍光寿命が非常に長く、つまり残光性であるのと対照的である。しかも、本発明に係る蛍光体の金属組成比や構造は、該先行技術に開示されているアルミン酸ストロンチウム型蓄光体とは明らかに異なっており、両者は全く異質の蛍光体に分類されるべきである。

【0021】

ちなみに、本発明に係る上記ユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウム蛍光体は、X線回折分析によると、式「 $7(Sr_{1-x}Eu_x)O \cdot yAl_2O_3$ 」で示される化合物においてyが6であるものは、アルミン酸ストロンチウム「 $7SrO \cdot 6Al_2O_3$ 」に帰属すると考えられるが、後記実施例でも明らかにする如く、一般組成式においてyがその前後であっても、他のアルミン酸ストロンチウムに帰属するピークは殆んど見られない。このことから、本発明の上記アルミン酸塩系蛍光体は複数相の共存状態ではなく単相を形成しているのではないかと考えているが、複数相が共存している可能性も十分に考えられる。

【0022】

本発明に係る上記紫外線励起型ユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウム蛍光体の製法は特に制限されないが、Sr, Al, Euからなる各金属成分が分子レベルで均一に混合された有機金属キレート錯体粉末を前駆体として使用すれば、より容易に紫外線励起蛍光特性を有するユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウムを得ることができる。

【0023】

ここで、前駆体となる有機金属キレート錯体は、各金属化合物と有機キレート形成剤を所定の金属組成比となる様に混合して澄明な有機金属キレート錯体水溶液とした後、この水溶液を例えば噴霧乾燥することによって容易に得ることができる。

【0024】

上記有機キレート形成剤としては、乾燥工程で熱分解を起すことのないよう、好ましくは200℃程度以下の温度では熱分解しないアミノカルボン酸系キレート剤が好ましく使用される。このとき、Sr, Al, Euを金属成分とする多元素系キレート錯体水溶液の調製に当たっては、全ての金属成分が完全に錯塩を形成し得る様に、各金属に対して当量以上のキレート剤を混合して澄明な水溶液とするのがよい。ちなみに、該キレート錯体水溶液の調製過程で金属成分の一部が不溶物として沈澱する様なことがあると、不溶物として沈澱した金属成分により全体としての均一性が失われるため、その後如何なる方法で乾燥しても分子レベルで各金属成分が均一に混合された前駆体粉末を得ることができなくなる。しかし、この時点で完全溶解状態の澄明なキレート錯体溶液を調製しておけば、これを噴霧乾燥することによって、各金属成分が分子レベルで均一に混合された有機金属キレート錯体粉末を容易に得ることができる。

【0025】

該キレート錯体粉末は、アモルファス状であって分子レベルで均一な組成を有しており、外観は粒子径の揃った略球形のものとして得られる。しかも後記実施例でも明らかにする様に、従来の複合金属酸化物系やアルミン酸塩系の蛍光体を製造する場合に比べると、格段に低い焼成温度で略球形で粒子径の揃ったアルミン酸塩系蛍光体粉末を容易に得ることができる。

【0026】

すなわち、3種の金属成分が分子レベルで均一に混合された上記有機金属キレート錯体はアモルファスな粉末であり、前述した様な従来の方法で複合酸化物系蛍光体を製造する場合に比べると、相対的に低い温度（従来法よりも例えば100～250℃程度低い温度）で焼成することで、複合金属酸化物に変えることができる。しかも得られる粉末は、分子レベルで均一に混合された有機キレート金属錯体からなる前駆体物質に由来して球状で粒径の揃った極めて高度に組成制御されたものとなる。

【0027】

本発明で使用する上記分子レベルで均一に混合された有機金属キレート錯体は、入射X線の散乱によるハロー図形を示し、結晶構造的に非晶質のものである。即ち、上記有機金属キレート錯体を均一相である液相から噴霧乾燥法によって瞬時に乾燥すると、均一相を保ったままで固相となり、多元素系有機金属キレート錯体であっても各錯体が分子レベルで均一に混合したものとなり、結晶の形態を取らないまま各分子が凝集した非晶質のものとなる（ミクロ的には、構造内に残存している規則性に差異がみられるのが一般的であるが、その規則性は極めて小さく、結晶質の錯体とは明確に差別化できる）。

【0028】

また該有機金属キレート錯体粉末は略球形であり、粒度もほぼ揃っているため、これを焼成すると、焼成前の形状や粒径をほぼ保った状態のアルミン酸塩系蛍光体粉末として得ることができる。従って、噴霧乾燥時の粉体化条件を適正にコントロールし、且つ、前駆体である複合金属キレート錯体からなるアモルファス粉体の形状や粒径を調整すれば、得られるアルミン酸塩系蛍光体粉体の形状や粒径、更には粒度分布を任意に調整することが可能となる。

【0029】

また、該アモルファス粉体から作製した紫外線励起型ユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウム蛍光体は、上記の様に略球形で方向性を有していないので、例えば励起源に紫外線を用いる様々の用途に適用できるが、特に三波長型蛍光灯やプラズマディスプレイ等を用いる紫色乃至青緑色の蛍光体として高い適性を発揮する。

【0030】

次に、紫外線励起型ユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウム蛍光体の製法についてより詳細に説明する。

【0031】

(1) 本発明の蛍光体を製造するに当たっては、まず、Sr、EuおよびAlの有機金属キレート錯体を含む粉末を製造する。この製造は例えば次の様にして行われる。まずSrとEuを所定の金属組成となる様に精秤し、これらを有機キレート形成剤と反応させて澄明な有機金属キレート錯体水溶液を調製する。この反応は、水性媒体中で、たとえば温度20℃～沸点、好ましくは50～70℃の範囲で行われる。好ましい水溶液濃度は、固形分換算で5質量%以上30質量%以下、より好ましくは10質量%以上20質量%以下であるが、勿論この温度域に限定されるわけではない。

【0032】

有機キレート形成剤の使用量は、全金属を完全溶解できるよう、金属イオンに対して当量以上とするのがよく、好ましくは1.0倍モル以上1.5倍モル以下である。尚、金属キレート錯体や有機キレート形成剤が完全に溶解しない場合は、アンモニアやアミン等を加えて完全溶解させるのがよい。また、上記各金属の有機金属キレート錯体を別々に調製しておき、これらを精秤して所定金属比率となる様に混合してもよい。

【0033】

金属原料としては、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、酸化物などを使用できるが、ストロンチウムとユーロピウムを用いる本発明において特に好ましいのは、反応性が良好で且つ反応後に余分なイオン等が残らない酸化物や炭酸塩である。アルミニウムについては、キレート剤との反応性を考慮すると使用可能な原料は実質的に塩化物、硫酸塩、硝酸塩に限定され、好ましいのは硝酸塩である。中でも特に好ましいのは、塩化物、硫酸塩または硝酸塩を用いてまずアルミニウムキレート錯体溶液を製造し、晶析によって高純度のアルミニウムキレート錯体結晶を予め作製し、これをアルミニウム源として使用するのがよい。

【0034】

ところで、アルミン酸塩系蛍光体を製造する際に一番問題となるのは、不純物元素の混入であり、殊に有機金属キレート錯体の中でもナトリウム塩やカリウム塩などは熱分解後も蛍光体内に残留し、蛍光体の組成を狂わせる要因になるため使用することはできない。また塩素、硫黄またはリン等が含まれる無機酸や無機酸塩（塩酸、硫酸、リン酸またはこれらの塩など）および有機物（チオール化合物など）は、焼成過程でほぼ完全に熱分解するが、均一組成の複合金属キレート錯体の生成に悪影響を及ぼす恐れもあるので、極力少なく抑えることが望ましい。

【0035】

本発明で用いる有機キレート形成剤としては、エチレンジアミン四酢酸、1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、ジアミノプロパノール四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン二プロピオン酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ヘキサ

メチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミンジ(オ-ヒドロキシフェニル)酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、イミノ二酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、1, 2-ジアミノプロパン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、トリエチレントトラミン六酢酸、エチレンジアミン二こはく酸、1, 3-ジアミノプロパン二こはく酸、グルタミン酸-N, N-二酢酸、アスパラギン酸-N, N-二酢酸、などの如き水溶性のアミノカルボン酸系キレート剤を挙げることができ、これらのモノマー、オリゴマー或はポリマーのいずれでも用いることができる。

【0036】

但し、遊離酸タイプやアンモニウム塩またはアミン塩を使用し、各金属とのキレート生成定数や、キレート錯体の安定性、更にはキレート錯体の水またはアルカリ水溶液中への溶解性などを考慮して、使用する金属成分毎に適切なものを選択することが望ましい。

【0037】

上記の様にして調製された有機金属キレート錯体水溶液は、次いで噴霧乾燥によって粉体化される。噴霧乾燥する際の条件は、水溶液の濃度や溶液処理速度、噴霧空気量、熱風空気量等によって適宜に設定すればよいが、乾燥温度は、好ましくは有機物が分解しない温度を上限とし、また十分に乾燥できる温度を採用すればよい。こうした観点から、乾燥温度は100~200℃程度の範囲がよく、より一般的なのは140~180℃の範囲である。こうした乾燥温度を考慮すると、本発明で用いる上記アミノカルボン酸系キレート剤としては、200℃程度以下の温度で熱分解しないものを選択することが望ましい。

【0038】

(2) 前記工程(1)で得た粉末は、次いで焼成することにより金属酸化物粉末とされる。この際の好ましい条件は下記の通りである。

【0039】

前記工程(1)で得られたアモルファス粉末は、そのまま焼成すると有機成分が熱分解して複合酸化物系の粉末となる。焼成は有機成分が完全に分解されればよく、例えば500℃以上で焼成すると、有機成分は全て分解焼失して複合金属酸化物となる。なお焼成温度を高めれば高めるほど複合金属酸化物の結晶性は向上するので、必要によっては1500℃までの温度で焼成することも可能である。なお、焼成時および熱処理時の雰囲気は必ずしも空気中である必要はなく、必要に応じて酸素富化雰囲気や中性雰囲気、還元雰囲気で行ってもよい。

【0040】

(3) 上記工程(2)で得た複合金属酸化物粉末は、次いで還元処理しユーロピウムを2価に還元することで、紫外線励起型ユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウム蛍光体とされる。このときの還元処理は、還元雰囲気中で前駆体粉末を熱処理すればよい。好ましい熱処理温度は500~1600℃であり、より好ましくは1000~1500℃の範囲である。また還元雰囲気は特に制限されないが、好ましいのは、アルゴン/水素混合雰囲気あるいは窒素/水素混合雰囲気である。

【0041】

なお、前記工程(2)および(3)は、各々異なる焼成炉を用いて行ってもよく、或は、1つの焼成炉で焼成雰囲気と温度を変えることで連続的に行うことも勿論可能である。また前記工程(2)で得た複合金属酸化物粉末をそのまま工程(3)で処理をすれば、粉末状の蛍光体を得ることができ、また、任意の耐熱基板上に薄膜状に塗布して工程(3)の処理を行えば、薄膜状の蛍光体を得ることができる。

【0042】

上記の様に本発明によれば、一般組成式「 $7(Sr_{1-x}Eu_x)O \cdot yAl_2O_3$ 」(式中、 x, y は、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $1 \leq y \leq 36$ を表わす)で表されるアルミン酸塩蛍光体であって、幅広いストロンチウム/アルミニウム組成範囲において紫色から青緑色領域の発光を生じる新規な紫外線励起型ユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウム蛍光体を提供できる。しかも上述した本発明の製法によれば、原料として、分子レベルで均一に混合された有機金属キレート錯体を含む粉末を前駆体として使用することで、分子レベル

で均一は組成の蛍光体を効率よく確実に製造できる。

【0043】

本発明を実施する際に使用される前記有機金属キレート錯体粉末は、前述した如く原料金属と有機キレート形成剤を所定の金属組成となる様に混合し、澄明な有機金属キレート錯体水溶液を調製した後、該水溶液を乾燥することによって製造されるが、この時の乾燥には噴霧乾燥法を採用することが望ましい。すなわち噴霧乾燥法では、液相状態の均一相を継承したままの状態で瞬時に乾燥することができると共に、微細で粒径の揃った球状粒子が得られ易いからである。ここで使用する有機キレート形成剤としては、アミノカルボン酸系キレート剤が好ましく使用される。

【0044】

本発明に係る紫外線励起型ユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウム蛍光体は、励起源として紫外線を用いるものに应用されるが、特に三波長型蛍光灯やプラズマディスプレイ等に用いる紫色から青緑色に発色する蛍光体として極めて有効に活用できる。

【実施例】

【0045】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【0046】

実施例 1

1 リットルのビーカーにエチレンジアミン四酢酸 217 g と水を加えて総量を 500 g とした後、アンモニア水 100 g を加えて溶解させた。これを攪拌しながら、炭酸ストロンチウム 110 g をゆっくり加えた後、100℃に昇温して2時間攪拌を続けることにより完全に溶解させた。この溶液に水を加えて濃度調整することにより、無色透明のストロンチウム-エチレンジアミン四酢酸 (Sr-EDTA) 錯体水溶液を得た。

【0047】

一方、100 ml のビーカーにエチレンジアミン四酢酸 0.65 g と水を加えて総量を 100 g とした後、アンモニア水 0.3 g を加えて溶解させた。これを攪拌しながら、酸化ユーロピウム 0.4 g を加えて 80℃で30分間攪拌すると、完全に溶解して無色透明のユーロピウム-エチレンジアミン四酢酸 (Eu-EDTA) 錯体溶液が得られた。

【0048】

100 ml のビーカーに、上記で得た Sr-EDTA 錯体溶液 (Sr 含量: 4.41 質量%) と Eu-EDTA 錯体溶液 (Eu 含量: 0.440 質量%) およびエチレンジアミン四酢酸アルミニウムアンモニウム (EDTA·Al·NH₄) (Al 含量: 7.13 質量%) を、下記表 1 に示す通り精秤して加えた後、水を加えて総量を 100 g とした。次いで 30 分間攪拌することによって完全溶解し、金属成分組成が (Sr+Eu)/Al = 7/6 ~ 7/54、Eu/Sr = 0.02/0.98 である無色透明の (Sr, Al, Eu)-EDTA 錯体水溶液を得た。この溶液を、噴霧乾燥法によって乾燥温度 160℃で粉末化することにより、(Sr, Al, Eu)-EDTA 錯体粉末を得た。この粉末の X 線回折チャートを確認したところ、入射 X 線の散乱によるハロー図形を示し、結晶構造はアモルファス (非晶質) のものであった。

【0049】

この錯体粉末を、大気開放型の電気炉により 800℃で3時間仮焼して有機物を熱分解除去し、複合金属酸化物粉末を得た。図 1 は該粉末の SEM 写真であり、粒径の揃った略球形を呈していることを確認できる。得られた複合金属酸化物粉末 0.01 g をエタノールに分散し、10 mm × 10 mm の多結晶アルミナ基板上に滴下して乾燥した後、Ar + H₂ (3.8%) の気流中で 1400℃ × 24 時間還元処理することにより、蛍光体膜を作製した。

【0050】

該蛍光体膜に、励起波長 260 nm の紫外線を照射したときの発光スペクトルを図 2 (図中の符号は実験 No を表わす) に示す。この図からも明らかな様に、(Eu+Sr)/Al が 7/6 ~ 7/54 の範囲で、紫色から青色領域の高輝度な蛍光を発することが分かる。なお表 2 は上記で得た各蛍光体膜の発光ピーク波長を示しており、ピーク波長が 410 nm 前後の青色蛍光体であることを確認できる。

【0051】

【表 1】

| 実験No. | (Sr+Eu)/Al | Eu/Sr | Sr-EDTA錯体 水溶液(g) | EDTA-アルミニウム ・アンモニウム(g) | Eu-EDTA錯体 水溶液(g) |
|-------|------------|-----------|---------------------|---------------------------|---------------------|
| 1 | 7/6 | 0.02/0.98 | 41.883 | 6.983 | 14.865 |
| 2 | 7/8 | 0.02/0.98 | 36.852 | 8.193 | 13.080 |
| 3 | 7/14 | 0.02/0.98 | 27.091 | 10.539 | 9.615 |
| 4 | 7/18 | 0.02/0.98 | 23.025 | 11.517 | 8.172 |
| 5 | 7/36 | 0.02/0.98 | 13.743 | 13.749 | 4.878 |
| 6 | 7/54 | 0.02/0.98 | 9.795 | 14.698 | 3.476 |

【0052】

【表 2】

| 実験No. | 発光ピーク波長 (nm) |
|-------|-----------------|
| 1 | 412 |
| 2 | 413 |
| 3 | 412 |
| 4 | 408 |
| 5 | 406 |
| 6 | 406 |

【図面の簡単な説明】

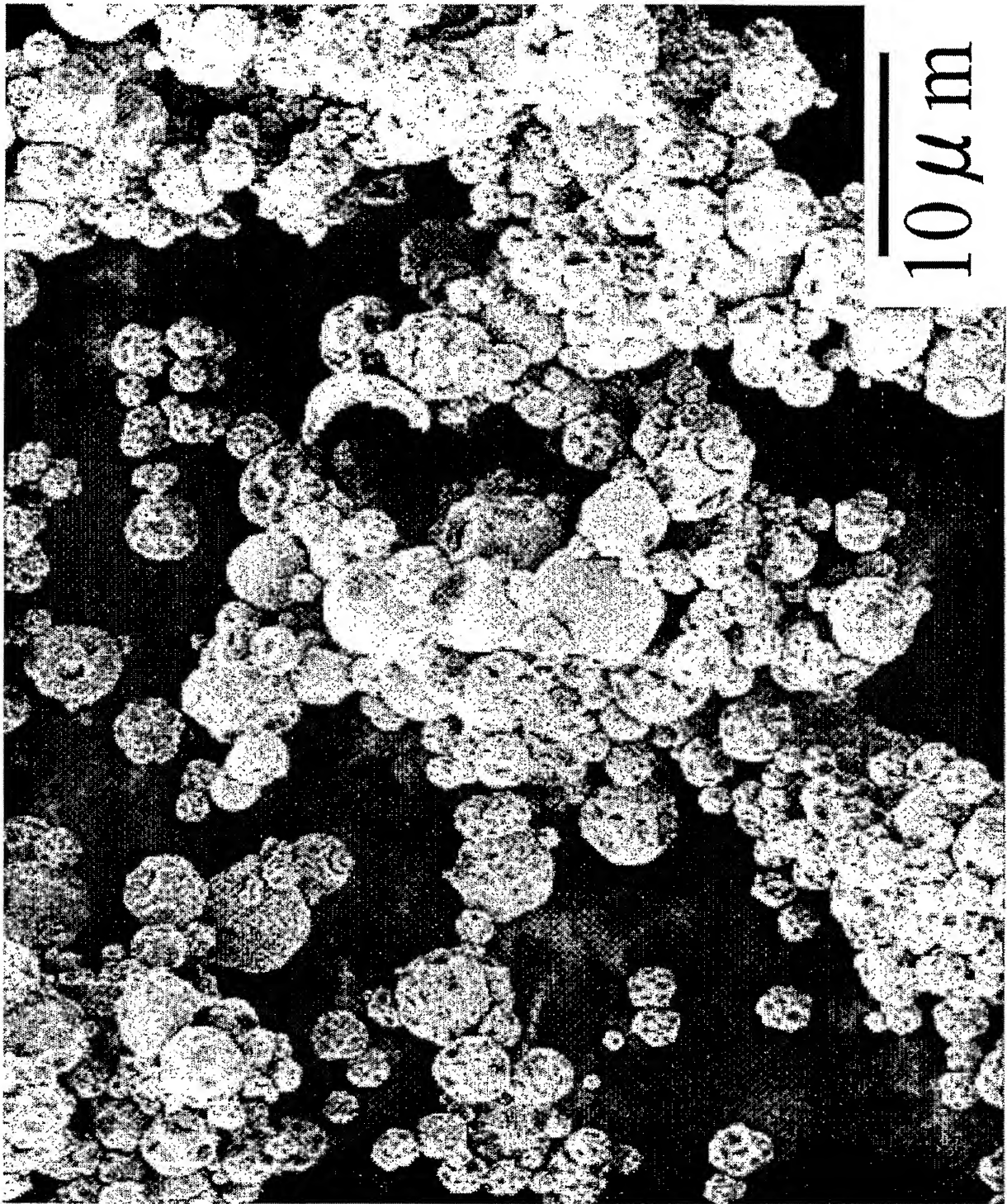
【0053】

【図 1】実施例に記載した (Sr, Al, Eu) - EDTA 錯体粉末を 800℃ で 3 時間仮焼して得た複合金属酸化物粉末の SEM 写真である。

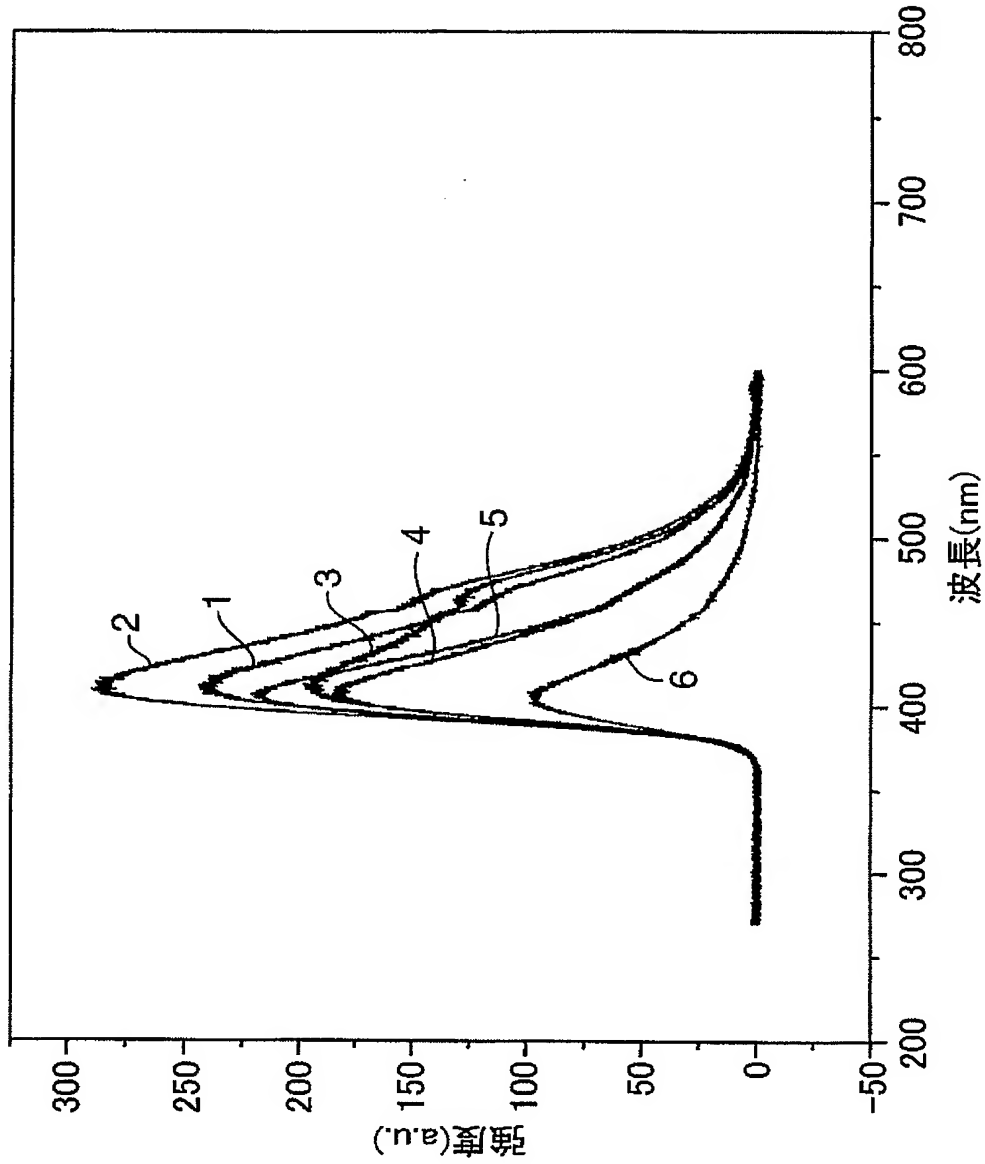
【図 2】実施例で得た蛍光体膜に励起波長 260 nm の紫外線を照射したときの発光スペクトル図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 紫外線励起により蛍光を発することが確認されているアルミン酸塩系蛍光体に焦点を絞り、これに他の金属成分を複合し、又はドーピングすることによって、均一組成で高レベルの蛍光を発する新規な紫外線励起型のアルミン酸塩系蛍光体を提供すること。

【解決手段】 一般組成式「 $7(Sr_{1-x}Eu_x)O \cdot yAl_2O_3$ (式中、 x , y は、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $1 \leq y \leq 36$ を表わす)」で示されるアルミン酸塩系の蛍光体とその製法を開示する。

【選択図】 図2

特願 2 0 0 4 - 0 8 0 4 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 6 1 4 8 6 2 9]

1 . 変更年月日 1 9 9 6 年 1 0 月 1 5 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪市阿倍野区旭町 1 丁目 2 番 7 - 1 1 0 2 号

氏 名 中部キレスト株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 8 0 4 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 2 2 1 1 1 9 4]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 1 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪市阿倍野区旭町 1 丁目 2 番 7 - 1 1 0 2 号

氏 名

キレスト株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 8 0 4 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 4 1 0 8 8 9 7]

1. 変更年月日

2 0 0 4 年 3 月 1 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

新潟県長岡市上富岡町 1 6 0 3 番地 1 長岡技術科学大学内

氏 名

齋藤 秀俊